

**O NITROZWIĄZKACH ALIFATYCZNYCH. XV.
DALSZY UWAGI O INTERPRETACJI WIDM ABSORPCJI
W ULTRAFIOLECIE ZWIĄZKÓW POCHODNYCH NITROPARAFINÓW**

Tadeusz URBĄŃSKI

*Zakład Syntezy Organicznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa
Katedra Technologii Organicznej II Politechniki, Warszawa*

Na podstawie analizy widmowej nitrozwiązków alifatycznych w ultrafiolecie wyrażono przypuszczenie, przez analogię do aminokwasów, że wodór grupy aminowej może być związany z obydwoma tlenami grupy nitrowej dwoma wiązaniami wodorowymi.

На основании спектрального анализа в ультрафиолете алифатических нитросоединений и по аналогии со строением аминокислот выражено предположение, что водород аминогруппы может быть связан с обоими кислородами нитрогруппы двумя водородными связями.

On the basis of ultraviolet absorption spectra of some aliphatic nitro-compounds a suggestion based on analogy with amino acids is made that the hydrogen of an amino-group can be bound with both oxygens of a nitrogroup by means of two hydrogen bonds.

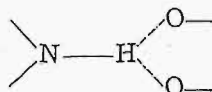
W pracy poprzedniej¹⁾ autor wykazał na podstawie analizy widm absorpcji w ultrafiolecie (widma absorpcji zbadała D. Ciecierska), że niektóre nitrozwiązki alifatyczne, pochodne nitroparafinów nie dają wyraźnego pasma absorpcji w pobliżu $\lambda = 270 \text{ m}\mu$, charakterystycznego dla grupy nitrowej.

Autor wysunął hipotezę, że osłabienie absorpcji może być wywołane istnieniem wiązań wodorowych, które umożliwiłyby powstawanie pierścieni sześciocząłowych, w których skład wchodziłby azot i jeden z tlenów grupy nitrowej oraz tlen i wodór wzgl. azot i wodór grupy wodorotlenowej wzgl. aminowej.

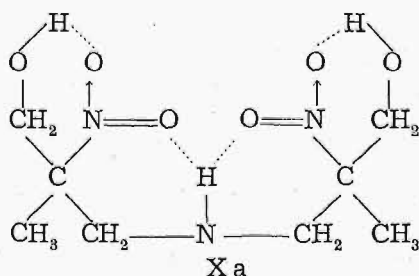
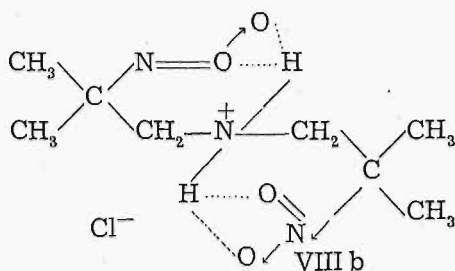
Zarazem fakty wskazywały na to, że znaczne osłabienie lub całkowite usunięcie maksimum absorpcji grupy nitrowej może nastąpić wówczas, gdy na jedną grupę nitrową przypadają dwie grupy hydroksylowe, tworzące wiązanie wodorowe, natomiast wystarcza do uzyskania tego efektu, aby jeden wodór grupy aminowej przypadał na jedną grupę nitrową.

Wysunięto wówczas przypuszczenie, że może to być wywołane własnością grupy aminowej odpychania elektronów i przyciągania elektronów przez grupę nitrową. Byłoby to w zgodzie z obecnym poglądem na istotę wiązania wodorowego, o którym sądzimy, że jest częściowo wywołane wzajemnym oddziaływaniem elektrostatycznym grup²⁾.

Niezależnie od takiej interpretacji można by przytoczyć jeszcze jedno wytłumaczenie zjawiska, oparte na analizie rentgenograficznej aminokwasów, szczególnie glicyny³⁾. Doświadczenia te doprowadziły do wniosku, że atom wodoru, należący do grupy aminowej może być złączony z atomami tlenu dwoma wiązaniami wodorowymi, tj.



W ten sposób chlorowodorkowi (VIII) i wolnej zasadzie (X), które nie wykazują wyraźnego pasma absorpcji w ultrafiolecie, można przypisać budowę (VIII b) i (X a)



Za pomocą modeli atomowych można wyjaśnić, że długość wiązań wodorowych w strukturze (VIII b) jest mniejsza niż 2 Å, a w strukturze (X a) — mniejsza niż 1,5 Å.

Dzięki takiej budowie nie ma potrzeby dawać dla związku (X) dwóch struktur granicznych, jak to było podane w publikacji poprzedniej¹⁾.

Otrzymano 25.V.1954.

LITERATURA CYTOWANA

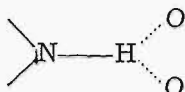
1. Urbański T., *Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III*, **1**, 239 (1953); Urbański T., Ciecierska D., *Roczniki Chem.*, **29**, 11 (1955).
2. Чичибабин А. Е., Сергеев П. Г., Основные начала органической химии, Москва-Ленинград 1953, стр. 113.
3. Kitajgorodski A. J., *Acta Phys. Chim. U. S. S. R.*, **5**, 749 (1936).
Albrecht G., Corey R., *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1087 (1939).
Шурам Е. А., *Успехи Химии*, **19**, 157 (1950).

**ON ALIPHATIC NITROCOMPOUNDS. XV.
FURTHER REMARKS TO INTERPRETATION OF ULTRAVIOLET
ABSORPTION SPECTRA OF NITROPARAFIN-DERIVATIVES**

by T. URBANŃSKI

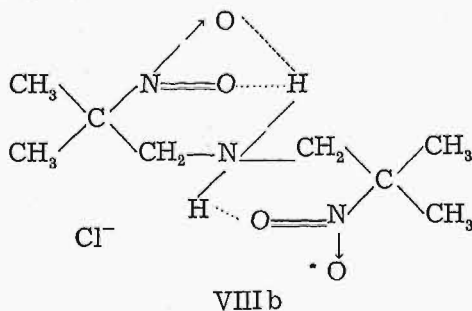
*Institute of Organic Synthesis, Polish Academy of Sciences, Warszawa
Department of Organic Chemistry, Institute of Technology, Warszawa*

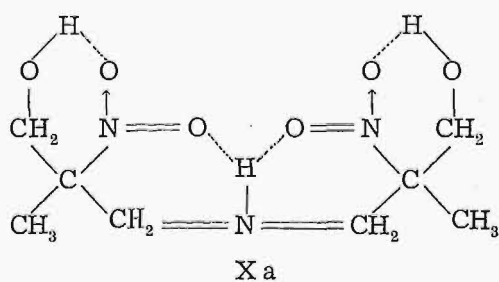
To explain the fact that one N-hydrogen atom able to form a six-member ring with a nitro-group can reduce the ultra-violet absorption-maximum (near to $\lambda = 270 \text{ m}\mu$) formed by the nitrogroup¹, the author now suggests that one N-hydrogen atom can be bound with two oxygen atoms of a nitro-group. Thus, two hydrogen bonds, have been now postulated as follows:



This was assumed in analogy with the structure of glycine³), established on the basis of X-ray examination of this compound.

The structure of the hydrochloride of the compound (VIII) and of the base (X) which do not give a maximum of ultraviolet absorption, but only a bend of the absorption curve near to $\lambda = 270 \text{ m}\mu$, would be represented as (VIII b) and (X a):





It has been shown by means of atomic models, that the length of the hydrogen bonds in the structure (VIII b) is smaller than 2 Å and in the structure (X a) is smaller than 1,5 Å.

